

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 753 403 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.01.1997 Patentblatt 1997/03

(51) Int. Cl.⁶: **B32B 27/32**

(21) Anmeldenummer: 96110596.2

(22) Anmeldetag: 01.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 13.07.1995 DE 19525501

(71) Anmelder: WOLFF WALSRÖDE AG
D-29655 Walsrode (DE)

(72) Erfinder:
• Gasse, Andreas Siegmär, Dr.
29664 Walsrode (DE)

• Klein, Rudi
29664 Walsrode (DE)

(74) Vertreter: Braun, Rolf, Dr.
Bayer AG,
Konzernzentrale RP,
Patente Konzern
51368 Leverkusen (DE)

(54) **Mehrschichtige, sterilisationsfeste Tiefziehfolie mit peelbarer Siegelschicht**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige, sterilisationsfeste Tiefziehfolie mit peelbarer Siegelschicht, wobei die Folie aus

- mindestens einer Siegelschicht (S) aus einem Polymerblend, daß aus 30 bis 80 Gew.-% aus einem Ethylen/Propylen-Copolymer und 20 bis 70 Gew.-% aus einem Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 121°C und einer Dichte von 915 bis 950 kg/m³, und
- mindestens einer thermoplastischen Trägerschicht (T) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 155°C aus der Gruppe der Polyamide, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polypropylene, Ethylen/Vinylalkohole und
- mindestens einer Verbindungsschicht (V)

besteht, so angeordnet, daß eine Trägerschicht (T) und eine Siegelschicht (S) auf den Außenseiten der Folie liegen.

EP 0 753 403 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtfolien für Verpackungsanwendungen, vorzugsweise im Lebensmittelbereich. Die Folien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie tiefziehbar, siegelbar und mit einer peelbaren Siegelschicht ausgestattet sind, die peelbar gegen sich selbst, gegen Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) und gegen Polypropylen (PP) sind und zeichnen sich dadurch aus, daß sie für Sterilisationsanwendungen einsetzbar sind.

Das leichte Öffnen von Verpackungen ist im Bereich der Folienanwendung schon seit längerem ein wichtiges Thema. Leicht zu öffnende Verpackungen sind besonders verbraucherfreundlich und werden deswegen vermehrt verwendet. Um dies zu erreichen müssen Verbundfolien sogenannte Peelsiegelschichten enthalten. Erste Anwendungen solcher Verpackungssysteme wurden im Bereich der Medicalverpackung beobachtet (*Bakker, M.*, The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, S. 396 f), wo ein Öffnen der Verpackung ohne zusätzliches Werkzeug (z.B. Schere) Verletzungen des Packungsinhaltes verhindert.

Peelsiegelschichten enthalten in der Regel Polymerblends aus Polyethylen (LDPE) und einer zweiten Komponente. Als zweite Komponente kommt zum Beispiel Polybutylen (PB) zum Einsatz. Solche Folien haben den Nachteil, daß sie nicht heißdampfsterilisiert werden können.

Die meisten heißdampfterilisierbaren Systeme sind nicht peelbar, da üblicherweise gleiche Siegelschichten (z.B. aus PP) in den sogenannten Deckel- und Muldenfolien der betreffenden Tiefziehverpackung eingesetzt werden und zu festen Versiegelungen führen.

In DE 2255026 werden jedoch Packungen beschrieben, die sterilisierbar sind und sich leichter öffnen lassen. Bei diesen Packungen muß aber ein Teil der Siegelschicht beim Öffnen im Bereich der Siegelnaht komplett auf- und herausgerissen werden. Hierzu ist immer noch ein erheblicher Kraftaufwand erforderlich und gelingt in der Regel nur mit speziell gestalteten Aufreißblaschen.

In DE 3545768 wird ein System aus Deckel- und Muldenfolie beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die jeweils die Verbindung bewirkenden Siegelschichten der Mehrschichtfolien einerseits aus einem Copolymerisat aus Ethylen/Buten-1 (spezielles LLDPE) und andererseits aus einem Polypropylen oder einem Copolymerisat aus Ethylen/Propylen (E/P). Dieses System hat den Nachteil, daß es ausschließlich in dieser Siegelkombination eingesetzt werden kann. Legt beispielsweise die Siegelschicht der Muldenfolie fest, gibt es nur eine Möglichkeit für die Siegelschicht der Deckelfolie.

In der Patentliteratur findet man ferner Folien die Polymerblends aus LLDPE und E/P enthalten (EP 350859-A, GB 2152515-A, EP 253792-A, JP1152144-A, EP 423387-A, US 5139855-A, WO 9214784-A2, JP 58217534-A, JP 57159832, EP 397517, EP 0350859-B1, EP 0260038 B1). Es wird beschrieben, daß durch solche Polymerblends insbesondere die Folientransparenz und die Schrumpfeigenschaften positiv beeinflußt werden. Diese Folien kommen mit dieser einen beschriebenen Polymerblendschicht aus. Einschichtige Folien sind aber als siegelbare Tiefziehfolien, die mindestens eine Trägerschicht und eine Siegelschicht aufweisen und damit zweischichtig sein müssen, nicht einsetzbar.

Daher stellt sich die Aufgabe eine Folie bereitzustellen, die tiefziehbar, siegelbar und sterilisierbar (Heißdampfsterilisation 121°C/ 30 Minuten) ist. Die Folie muß bei der Siegelung gegen sich selbst bzw. eine Folie mit gleicher Siegelschicht, gegen eine Folie mit LLDPE-Siegelschicht und gegen eine Folie mit PP-Siegelschicht auch nach der Sterilisation eine peelbare Verbindung ergeben. Die Folie muß transparent sein und darf nach dem Sterilisieren nicht eintrüben.

Überraschenderweise gelang dies durch eine mehrschichtige, sterilisationsfeste Tiefziehfolie mit peelbarer Siegelschicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie aus

- mindestens einer Siegelschicht (S) aus einem Polymerblend, daß aus 30 bis 80 Gew.-% aus einem Ethylen/Propylen-Copolymer und 20 bis 70 Gew.-% aus einem Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 121°C und einer Dichte von 915 bis 950 kg/m³, vorzugsweise zwischen 925 und 940 kg/m³ und
- mindestens einer thermoplastischen Trägerschicht (T) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 155°C aus der Gruppe der Polyamide, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polypropylene, Ethylen/Vinylalkohole und
- mindestens einer Verbindungsschicht (V)

besteht, so angeordnet, daß eine Trägerschicht (T) und eine Siegelschicht (S) auf den Außenseiten der Folie liegen.

Das PP ist ein Ethylen/Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 1 bis 9 Mol-%.

Das LLDPE ein Copolymer aus Ethylen und einem C3 bis C12 alpha-Olefin mit einem Melt Flow Index (MFI 190/2,16) von 0,1 bis 20 g/10min vorzugsweise ein Copolymer aus Ethylen und einem C4, C6 oder C8 alpha-Olefin.

Die Trägerschicht (T) besteht aus Polyamid, wobei das Polyamid aus den aliphatischen Polyamiden PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 6.8, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.11, PA 6.12, einem Copolymer aus den darin enthaltenen Mono-

mereinheiten, aus einem aromatischen oder teilaromatischem Polyamid oder aus einer Mischung der genannten Polyamide besteht.

Die Verbindungsschicht besteht aus einem Klebstoffsystem oder einem polymeren Haftvermittler, wobei das Klebstoffsystem vorzugsweise ein 2-Komponenten Polyurethan-Klebstoffsystem und der polymere Haftvermittler ein anhydridmodifiziertes Polyethylen oder Polyethylencopolymer, ein Säurecopolymer des Ethylen, ein säuremodifiziertes Ethylvinylacetat, ein säuremodifiziertes Ethylen(meth)acrylat, anhydridmodifiziertes Ethylen(meth)acrylat, ein anhydridmodifiziertes Ethylvinylacetat, ein säure-/acrylatmodifiziertes Ethylvinylacetat oder ein Polymerblend ist, enthaltend mindestens einen der in diesem Abschnitt genannten Haftvermittler, und einen Kristallitschmelzpunkt von größer oder gleich 121°C hat. Vorzugsweise ist der Haftvermittler ein anhydridmodifiziertes Ethylen/Propylen-Copolymer oder anhydridmodifiziertes Polyethylencopolymer ist; unter diesen sind die maleinsäureanhydridgepropten Ethylen/Propylen-Copolymere oder ein maleinsäureanhydridgepropten Polyethylencopolymere zu bevorzugen.

Die Folie sollten vorzugsweise den Aufbau

- T / V / S,
- 15 - T / EVOH / T / V / S,
- T / V / T / V / S,
- T / V / EVOH / V / S oder
- T / V / EVOH / V / T / V / S

20 aufweisen, wobei sich zwischen den Schichten V und S gegebenenfalls Zwischenschichten befinden und EVOH ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer ist. Ferner sind Aufbauten mit Polymerblends und mehreren Trägerschichten denkbar wie

- T / (PA+EVOH) / T / V / S oder
- 25 - T / (PA+I) / T / V / S,

wobei PA ein Polyamid und I ein Ionomer sind.

Die Gesamtdicke der Folie liegt im Bereich 15 bis 400 µm, vorzugsweise 50 bis 300 µm, wobei der Anteil der Siegelschicht an der Gesamtfoliendicke 5 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80%, betragen sollte.

30 Grundsätzlich kann die Folie zusätzlich übliche Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. Zur Variation der Gleiteigenschaften der Folie kann mindestens eine Schicht Gleitmittel- und/oder Antiblockmittel enthalten. Antiblockmittel sollten dabei vorzugsweise in die Folienußenschicht eingegeben werden, Gleitmittel auch in innenliegende Schichten.

Die Folie ist für die Bedruckung geeignet. Es kann mindestens eine Schicht eingefärbt oder bedruckt sein.

35 Die Folie ist für Verpackungsanwendungen, besonders für die Verpackung von Lebensmitteln geeignet. Die Folie kann dabei sowohl für Heißabfüllungen als auch für die Erhitzung von Füllgut in der Folie bis hin zur Sterilisation gut eingesetzt werden. Die Folie ist geeignet für die Verpackung von Fleisch- und Wurstprodukten, Milchprodukten, Fisch- und Räucherwaren, Fertiggerichten, Brot- und Backwaren und medizinisch-technischen Geräten.

Überraschenderweise ist es durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Folie gelungen die besonderen Anforderungen an die Tiefziehbarkeit, Siegelbarkeit und an die Peelbarkeit vor und nach der Sterilisation zu erfüllen.

40 Nach dem Stand der Technik war nicht zu erwarten, daß es eine Siegelschichtzusammensetzung gibt, die als sterilisationsfeste Peelschicht bei Siegelungen gegen sich selbst, gegen LLDPE und gegen PP einzusetzen ist.

Für die Herstellung der Folie kommen Coextrusion (Blasfolie oder Flachfilm) oder auch die Einzelfertigung der benötigten Schichten in Frage, die dann anschließend miteinander kaschiert werden. Auch kombinierte Verfahren sind denkbar.

45 Es kommen bekannte, nach dem Stand der Technik übliche Anlagenkonzepte zur Anwendung, wobei im Fall der Blasfoliencoextrusion der Fertigungsverfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schmelze zum Schlauch geformt wird, welcher aufgeblasen, gekühlt und am anderen nun kalt gewordenem Ende von Quetschwalzen flachgelegt und geschlossen gehalten wird und anschließend die Folie aufgewickelt wird. Im Fall der Flachfoliencoextrusion werden sogenannte Chill-Roll-Anlagen eingesetzt, die als besonderes Merkmal große Kühlwalzen aufweisen, die den aus dem

50 Werkzeug austretenden Schmelzefilm aufnehmen.

Zur Untersuchung der Peelbarkeit wurden die Siegeffestigkeiten (SF) der Folie nach der Siegelung

- gegen sich selbst
- gegen LLDPE und
- 55 - gegen E/P

nach je zwei Verfahren geprüft:

- siegeln, dann messen

- siegeln, dann sterilisieren, dann messen

Die Sterilisation erfolgte dazu 30 Minuten bei 121°C im Gegendruckautoklaven.

Als Siegelfestigkeit (SF) wird die Höchstkraft in N angegeben, die erforderlich ist, um eine unter definierten Bedingungen (hier Druck: 50 N/cm²; Zeit: 0,5 s; Temperatur) hergestellte Siegelnaht zu trennen. Die Siegelfestigkeit wird in N angegeben, die Streifenbreite als Index hinzugefügt (N/15mm).

Aus der Bahnmitte werden Probenstreifen entnommen. Zur Siegelung werden sie mit den zu versiegelnden Flächen aufeinander gelegt und so zwischen die Siegelbacken gehalten, daß die Probe an jeder Seite mindestens 1 cm übersteht. Die Siegelung erfolgt senkrecht zur Folienaufrichtung.

Aus der so hergestellten Siegelnaht wird aus der Mitte in Folienaufrichtung mit einem Prüfstreifenschneider ein 15 mm breiter Prüfstreifen geschnitten.

Mit einer Zugfestigkeitsprüfmaschine wird er auf Siegelfestigkeit untersucht, indem er senkrecht zur Siegelnaht getrennt wird. Es wird der Maximalwert der beim Zerreißen auftretenden Kraft angegeben, ferner das Bruchbild (Peelbarkeit) gemäß

- Folien gerissen (nicht peelbar): " np "
- Folien trennen sich wieder glatt voneinander (peelbar): " p "

Als Meßgeräte wurden verwendet:

- Siegelgerät (Fa. Brugger): Siegelbacken glatt, beidseitig beheizt, Siegelfläche (20 x 60) mm²
- Prüfstreifenschneider: Schnittbreite 15 mm
- Zugfestigkeitsprüfmaschine: 100 mm/min Prüfgeschwindigkeit, 2 mm Einspannlänge.

Der Gegenstand der Erfindung soll an Hand folgender Beispiele erklärt werden.

A. Vergleichsbeispiel 1:

Mehrschichtige Folie des Typs T / V / S mit dem Aufbau

PA / K / (E/P)
70 / - / 50 µm

Die dreischichtige Folie wurde durch Kaschierung mit einem Lösungsmittelhaltigen 2-Komponenten-Polyurethan-Klebstoffsystem K hergestellt (Verbindungsschicht V). Die Gesamtdicke beträgt 120 µm. Als Trägerschicht T wurde Polyamid 6 (PA) der Dichte 1140 kg/m³ mit dem Kristallitschmelzpunkt 219°C und einer relativen Lösungsviskosität von 3,8 (PA-Konzentration 1%, Temperatur 25°C, gemessen in m-Kresol) eingesetzt, das zuvor als Flachfilm gefertigt wurde. Als Siegelschicht S wurde ein Ethylen/Propylen-Copolymer (E/P) der Dichte 900 kg/m³ mit dem Kristallitschmelzpunkt 138°C und einem Schmelzindex (MFI 230/2,16) von 5,0 g/10 min eingesetzt, das zuvor als Blasfolie gefertigt wurde.

B. Vergleichsbeispiel 2:

Mehrschichtige Folie des Typs T / V / S mit dem Aufbau

PA / K / (90%E/P + 10%LLDPE)
70 / - / 50 µm

Die Fertigung der Folie erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1 (A). Die Trägerschicht T und die Verbindungsschicht V sind wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben aufgebaut. Als Siegelschicht S wurde ein Polymerblend aus 90 % Ethylen/Propylen-Copolymer (E/P) der Dichte 900 kg/m³ mit dem Kristallitschmelzpunkt 138°C und einem Schmelzindex (MFI 230/2,16) von 5,0 g/10min und 10 % aus einem Copolymer aus Ethylen und Okten (LLDPE) der Dichte 935 kg/m³ und dem Kristallitschmelzpunkt 126°C und einem Schmelzindex (MFI 190/2,16) von 4,4 g/10min eingesetzt. Die Siegelschicht wurde zuvor als Blasfolie gefertigt.

C. Beispiel 1:

Mehrschichtige Folie des Typs T / V / S mit dem Aufbau

5 PA / K / (70%E/P + 30%LLDPE)
70 / - / 50 µm

10 Die Fertigung der Folie erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1 (A). Die Trägerschicht T und die Verbindungsschicht V sind wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben aufgebaut. Die Siegelschicht S enthält die gleichen Polymere wie in Vergleichsbeispiel 2 (B) beschrieben, die Zusammensetzung beträgt jedoch 70% Ethylen/Propylen-Copolymer (E/P) und 30% Copolymer aus Ethylen und Okten (LLDPE).

D. Beispiel 2:

15 Mehrschichtige Folie des Typs T / V / S mit dem Aufbau

PA / K / (30%E/P + 70%LLDPE)
70 / - / 50 µm

20 Die Fertigung der Folie erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1 (A). Die Trägerschicht T und die Verbindungsschicht V sind wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben aufgebaut. Die Siegelschicht S enthält die gleichen Polymere wie in Vergleichsbeispiel 2 (B) beschrieben, die Zusammensetzung beträgt jedoch 30 % Ethylen/Propylen-Copolymer (E/P) und 70% Copolymer aus Ethylen und Okten (LLDPE).

E. Vergleichsbeispiel 3:

Mehrschichtige Folie des Typs T / V / S mit dem Aufbau

30 PA / K / (10%E/P + 90%LLDPE)
70 / - / 50 µm

35 Die Fertigung der Folie erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1 (A). Die Trägerschicht T und die Verbindungsschicht V sind wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben aufgebaut. Die Siegelschicht S enthält die gleichen Polymere wie in Vergleichsbeispiel 2 (B) beschrieben, die Zusammensetzung beträgt jedoch 10 % Ethylen/Propylen-Copolymer (E/P) und 90% Copolymer aus Ethylen und Okten (LLDPE).

F. Vergleichsbeispiel 4:

Mehrschichtige Folie des Typs T / V / S mit dem Aufbau

40 PA / K / (LLDPE)
70 / - / 50 µm

45 Die Fertigung der Folie erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1 (A). Die Trägerschicht T und die Verbindungsschicht V sind wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben aufgebaut. Die Siegelschicht S enthält ausschließlich das in Vergleichsbeispiel 2 beschriebene Copolymer aus Ethylen und Okten (LLDPE).

Für die beschriebenen Folien A, B, C, D, E und F sind die gemessenen Siegeleigenschaften sowie die Peelbarkeit abhängig von der Siegetemperatur in den folgenden Tabellen 1 bis 6 dargestellt. Die Prüfungen wurden wie oben beschrieben durchgeführt.

50

55

Tabelle 1

Siegefestigkeiten (SF) nach der Siegelung der Folien A, B, C, D, E und F gegen sich selbst (keine Sterilisation), sowie Peelbarkeit (p / np).						
	A	B	C	D	E	F
	Vergleich 1	Vergleich 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 3	Vergleich 4
LLDPE [%]	0	10	30	70	90	100
Siegelschicht erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Temperatur [°C]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]
120	0,3 p	0,1 p	0,5 p	0,1 p	0 p	0,7 p
130	0,6 p	7,5 p	6 p	0,5 p	7 p	9,6 p
140	23,2 np	22 np	5 p	8,3 p	11,6 p	40,1 np
150	49,6 np	49,4 np	8,2 p	10,7 p	13,1 p	49,2 np
160	57,9 np	51,3 np	7 p	8,5 p	19,1 p	56,7 np
170	48,8 np	58,3 np	7 p	12,9 p	19,3 np	50,9 np

Tabelle 2

Siegefestigkeiten (SF) nach der Siegelung der Folien A, B, C, D, E und F gegen LLDPE (keine Sterilisation), sowie Peelbarkeit (p / np).						
	A	B	C	D	E	F
	Vergleich 1	Vergleich 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 3	Vergleich 4
LLDPE [%]	0	10	30	70	90	100
Siegelschicht erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Temperatur [°C]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]
120	0 p	0 p	0 p	0 p	0 p	0,7 p
130	0,4 p	0,4 p	0,9 p	0,6 p	0,6 p	9,6 p
140	1,2 p	0,7 p	2,3 p	7 p	22,8 np	40,1 np
150	3,5 p	1,3 p	6,3 p	9,4 p	27,7 np	49,2 np
160	1,4 p	4,7 p	4,7 p	12,3 p	33 np	56,7 np
170	2,4 p	2,3 p	6,5 p	10,5 p	33,8 np	50,9 np

Tabelle 3

Siegelfestigkeiten (SF) nach der Siegelung der Folien A, B, C, D, E und F gegen E/P (keine Sterilisation), sowie Peelbarkeit (p / np).

	A	B	C	D	E	F
	Vergleich 1	Vergleich 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 3	Vergleich 4
LLDPE [%]	0	10	30	70	90	100
Siegelschicht erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Temperatur [°C]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]
120	0,3 p	0 p	0,3 p	0,1 p	0,5 p	0 p
130	0,6 p	14,4 p	6,1 p	0,6 p	1,4 p	0,4 p
140	23,2 np	31,5 np	6,5 p	6,9 p	1,5 p	1,2 p
150	49,6 np	43,8 np	6,3 p	2,7 p	1,5 p	3,5 p
160	57,9 np	53,9 np	7,4 p	3,4 p	1,6 p	1,4 p
170	48,8 np	53,3 np	7,5 p	3,1 p	1,5 p	2,4 p

Tabelle 4

Siegelfestigkeiten (SF) nach der Siegelung der Folien A, B, C, D, E und F gegen sich selbst und anschließender Sterilisation der Siegelnaht (121°C / 30 Minuten), sowie Peelbarkeit (p / np).

	A	B	C	D	E	F
	Vergleich 1	Vergleich 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 3	Vergleich 4
LLDPE [%]	0	10	30	70	90	100
Siegelschicht erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Temperatur [°C]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]
120	0 p	13,2 p	5,1 p	0,5 p	0,9 p	0,7 p
130	5,7 p	16,3 np	4,5 p	4,2 p	3,8 p	30,1 np
140	29,7 np	28,5 np	6,6 p	6,3 p	11,1 p	28,4 np
150	34,3 np	36,6 np	9,2 p	6 p	11,7 np	34,7 np
160	38,3 np	42,1 np	4,2 p	5,3 p	11,7 np	37,1 np
170	37 np	45,3 np	5,4 p	7 p	12,2 np	37,7 np

Tabelle 5

Siegefestigkeiten (SF) nach der Siegelung der Folien A, B, C, D, E und F gegen LLDPE und anschließender Sterilisation der Siegelnaht (121°C / 30 Minuten), sowie Peelbarkeit (p / np).						
	A	B	C	D	E	F
	Vergleich 1	Vergleich 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 3	Vergleich 4
LLDPE [%]	0	10	30	70	90	100
Siegelschicht erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Temperatur [°C]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]
120	0 p	0 p	0 p	0,6 p	0,6 p	0,7 p
130	0 p	0,3 p	0,5 p	1,1 p	1 p	30,1 np
140	0,5 p	1,3 p	3,5 p	6,2 p	7,1 p	28,4 np
150	0,6 p	2,5 p	5,6 p	6,9 p	16,1 np	34,7 np
160	0,6 p	0,8 p	4 p	5,1 p	13,5 np	37,1 np
170	0,7 p	2,6 p	4 p	9,8 p	21,6 np	37,7 np

Tabelle 6

Siegefestigkeiten (SF) nach der Siegelung der Folien A, B, C, D, E und F gegen E/P und anschließender Sterilisation der Siegelnaht (121°C / 30 Minuten), sowie Peelbarkeit (p / np).						
	A	B	C	D	E	F
	Vergleich 1	Vergleich 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 3	Vergleich 4
LLDPE [%]	0	10	30	70	90	100
Siegelschicht erfindungsgemäß	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Temperatur [°C]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]	SF [N/15mm]
120	0 p	0,4 p	0 p	0,3 p	0 p	0 p
130	5,7 p	16,7 np	3,2 p	0,4 p	0,1 p	0 p
140	29,7 np	31,9 np	6,1 p	0,6 p	0,5 p	0,5 p
150	34,3 np	35,5 np	3,6 p	0,8 p	0,5 p	0,6 p
160	38,3 np	40,6 np	4,9 p	1,2 p	0,6 p	0,6 p
170	37 np	39,9 np	5,8 p	1,9 p	0,8 p	0,7 p

Gemäß der zuvor beschriebenen Aufgabe, daß die Folie bei der Siegelung gegen sich selbst bzw. eine Folie mit identischer Siegelschicht, gegen eine Folie mit LLDPE-Siegelschicht und gegen eine Folie mit E/P-Siegelschicht auch nach der Sterilisation eine peelbare Verbindung ergeben muß, sind Siegefestigkeiten SF <15 N/15 mm für die beschriebenen Siegelkombinationen (vor und nach Sterilisation) zu erzielen.

Betrachtet man hierzu die Meßergebnisse, die in den Tabellen 1 bis 6 dargestellt sind, so wird deutlich, daß diese Forderung von den erfindungsgemäß hergestellten Folien C und D voll erfüllt wird.

Bei den Folien A und B (die Siegelschicht enthält weniger LLDPE als die erfindungsgemäßen Folien) erreicht man die niedrigen SF-Werte zwar bei der Siegelung gegen LLDPE (Tabelle 2 und 5) nicht aber bei der Siegelung gegen sich selbst (Tabelle 1 und 4) und auch nicht bei der Siegelung gegen E/P (Tabelle 3 und 6).

Bei den Folien E und F (die Siegelschicht enthält mehr LLDPE als die erfindungsgemäßen Folien) erreicht man die niedrigen SF-Werte zwar bei der Siegelung gegen E/P (Tabelle 3 und 6) nicht aber bei der Siegelung gegen sich selbst (Tabelle 1 und 4) und auch nicht bei der Siegelung gegen LLDPE (Tabelle 2 und 4).

5 Nach der Siegelung von Folien kann man unterscheiden zwischen solchen Verbindungen, die ab einer bestimmten Temperatur fest versiegelt und damit nicht peelbar (np) sind und solchen, die unabhängig von der Siegeltemperatur trotz einer Siegelfestigkeit bis zu 15 N/15 mm wieder voneinander getrennt werden können und damit peelbar (p) sind.

Analog zu den Siegelfestigkeiten ist gemäß der Kennzeichnung p und np aus den Tabellen 1 bis 6 zu erkennen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Folien C und D bei jeder Siegeltemperatur bei der Siegelung gegen sich selbst bzw. eine Folie mit identischer Siegelschicht, gegen eine Folie mit LLDPE-Siegelschicht und gegen eine Folie mit E/P-Siegelschicht vor und nach der Sterilisation peelbar (p) sind.

Bei den Folien A und B (die Siegelschicht enthält weniger LLDPE als die erfindungsgemäßen Folien) erreicht man peelbare Verbindungen zwar bei der Siegelung gegen LLDPE (Tabelle 2 und 5) nicht aber bei der Siegelung gegen sich selbst (Tabelle 1 und 4) und auch nicht bei der Siegelung gegen E/P (Tabelle 3 und 6), wo ab einer bestimmten Siegeltemperatur feste Verbindungen erzielt werden, was nicht gewünscht ist.

15 Bei den Folien E und F (die Siegelschicht enthält mehr LLDPE als die erfindungsgemäßen Folien) erreicht man man peelbare Verbindungen zwar bei der Siegelung gegen E/P (Tabelle 3 und 6) nicht aber bei der Siegelung gegen sich selbst (Tabelle 1 und 4) und auch nicht bei der Siegelung gegen LLDPE (Tabelle 2 und 4) wo ab einer bestimmten Siegeltemperatur feste Verbindungen erzielt werden, was nicht gewünscht ist.

20 Patentansprüche

1. Mehrschichtige, sterilisationsfeste Tiefziehfolie mit peelbarer Siegelschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus

25 - mindestens einer Siegelschicht (S) aus einem Polymerblend, daß aus 30 bis 80 Gew.-% aus einem Ethylen/Propylen-Copolymer und 20 bis 70 Gew.-% aus einem Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 121°C und einer Dichte von 915 bis 950 kg/m³ und

30 - mindestens einer thermoplastischen Trägerschicht (T) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 155°C aus der Gruppe der Polyamide, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polypropylene, Ethylen/Vinylalkohole und

- mindestens einer Verbindungsschicht (V)

besteht, so angeordnet, daß eine Trägerschicht (T) und eine Siegelschicht (S) auf den Außenseiten der Folie liegen.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das PP ein Ethylen/Propylen -Copolymer (E/P) ist mit einem Ethylengehalt von 1 bis 9 Mol-% ist.

40 3. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das LLDPE ein Copolymer aus Ethylen und einem C3 bis C12 alpha-Olefin mit einem Melt Flow Index (MFI 190/2,16) von 0,1 bis 20 g/10min ist.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das LLDPE ein Copolymer aus Ethylen und einem C4, C6 oder C8 alpha-Olefin ist.

45 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht (T) aus Polyamid besteht.

6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid aus den aliphatischen Polyamiden PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 6.66, PA 6.8, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.11, PA 6.12, einem Copolymer aus den darin enthaltenen Monomereinheiten, aus einem aromatischen oder teilaromatischem Polyamid oder aus einer Mischung der genannten Polyamide besteht.

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsschicht aus einem Klebstoffsystem oder einem polymeren Haftvermittler besteht.

55 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Klebstoffsystem ein 2-Komponenten Polyurethan-Klebstoffsystem ist.

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Haftvermittler in anhydrid-

modifiziertes Polyethylen oder Polyethylenocopolymer, ein Säurecopolymer des Ethylen, ein säuremodifiziertes Ethylenvinylacetat, ein säuremodifiziertes Ethylen(meth)acrylat, anhydridmodifiziertes Ethylen(meth)acrylat, ein anhydridmodifiziertes Ethylenvinylacetat, ein säure-/acrylatmodifiziertes Ethylenvinylacetat oder ein Polymerblend ist, enthaltend mindestens einen der in diesem Anspruch genannten Haftvermittler, und einen Kristallitschmelzpunkt von größer oder gleich 121°C hat.

5

10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler ein anhydridmodifiziertes Ethylen/Propylen-Copolymer oder anhydridmodifiziertes Polyethylenocopolymer ist.

10

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler (HV) ein maleinsäureanhydridgepropoltes Ethylen/Propylen-Copolymer oder ein maleinsäureanhydridgepropoltes Polyethylenocopolymer ist.

15

12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie den Aufbau T / V / S oder T / V / T / V / S aufweist, wobei sich zwischen den Schichten V und S gegebenenfalls Zwischenschichten befinden.

20

13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie den Aufbau T / EVOH / T / V / S, T / V / EVOH / V / T / V / S oder T / V / EVOH / V / S aufweist, wobei sich zwischen den Schichten V und S gegebenenfalls Zwischenschichten befinden und EVOH ein Ethylen/Vinylalkohol -Copolymer ist.

25

15. Verwendung einer Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Verpackungsfolie.

25

16. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 15 als Verpackungsfolie für Lebensmittel.

30

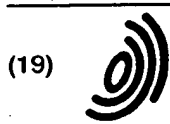
35

40

45

50

55



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 753 403 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:

14.01.1998 Patentblatt 1998/03

(51) Int. Cl.⁶: **B32B 27/32**

(43) Veröffentlichungstag A2:

15.01.1997 Patentblatt 1997/03

(21) Anmeldenummer: 96110596.2

(22) Anmeldetag: 01.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL

• Klein, Rudi

29664 Walsrode (DE)

(30) Priorität 13.07.1995 DE 19525501

(71) Anmelder WOLFF WALSRÖDE AG

D-29655 Walsrode (DE)

(74) Vertreter: Braun, Rolf, Dr.

Bayer AG,

Konzernbereich RP,

Patente und Lizenzen

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder

• Gasse, Andreas Siegmund, Dr.

29664 Walsrode (DE)

(54) Mehrschichtige, sterilisationsfeste Tiefziehfolie mit peelbarer Siegelschicht

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige, sterilisationsfeste Tiefziehfolie mit peelbarer Siegelschicht, wobei die Folie aus

- mindestens einer Siegelschicht (S) aus einem Polymerblend, daß aus 30 bis 80 Gew.-% aus einem Ethylen/Propylen-Copolymer und 20 bis 70 Gew.-% aus einem Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 121°C und einer Dichte von 915 bis 950 kg/m³, und
- mindestens einer thermoplastischen Trägerschicht (T) mit einem Kristallitschmelzpunkt größer 155°C aus der Gruppe der Polyamide, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polypropylene, Ethylen/Vinylalkohole und
- mindestens einer Verbindungsschicht (V)

besteht, so angeordnet, daß eine Trägerschicht (T) und eine Siegelschicht (S) auf den Außenseiten der Folie liegen.

EP 0 753 403 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 0596

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 93 17863 A (MOBIL OIL CORP) * Zusammenfassung * * Seite 7, Zeile 6 - Zeile 9 * * Ansprüche 1,9 *	1	B32B27/32
P,X	EP 0 692 373 A (HOECHST AG) * Ansprüche 1,6-12; Beispiel 1 *	1,2,15,16	
E	EP 0 755 778 A (WOLFF WALSRODE AG) * Ansprüche *	1-16	
E	EP 0 781 652 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) * Ansprüche 1-8 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. November 1997	
		Prüfer De Jonge, S	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P04C03)